



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Pat ntschrift
10 DE 195 23 637 C 2

6

51 Int. Cl.⁶:
C 23 F 15/00
C 23 C 14/22
C 23 C 14/08
C 23 C 16/30
H 01 M 8/02
H 01 M 8/14
H 01 M 4/88

21 Aktenzeichen: 195 23 637.8-45
22 Anmeldetag: 29. 6. 95
43 Offenlegungstag: 4. 7. 96
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 14. 8. 97

DE 195 23 637 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

66 Innere Priorität:

P 44 46 839.3 27.12.94

73 Patentinhaber:

MTU Motoren- und Turbinen-Union Friedrichshafen
GmbH, 88045 Friedrichshafen, DE

72 Erfinder:

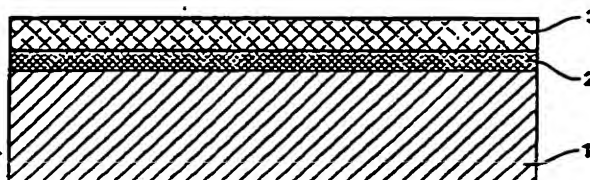
Nitschké, Felix, Dipl.-Chem. Dr., 81371 München,
DE; Wind, Jörg, Dipl.-Phys. Dr., 85757 Karlsfeld, DE;
Meyer, Meinhard, Dipl.-Chem. Dr., 81739 München,
DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 40 30 943 A1
GB 22 34 530
US 42 97 150

54 Verfahren zur Herstellung einer Korrosionsschutzbeschichtung, Substrat mit einer
Korrosionsschutzbeschichtung sowie Verwendung eines solchen Substrats

57 Verfahren zur Herstellung einer Korrosionsschutzbe-
schichtung für Anwendungen in reduzierender, insbesonde-
re aufkohlender Atmosphäre bei hohen Temperaturen, bei
dem die Korrosionsschutzbeschichtung auf einem Substrat
ausgebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem
Substrat (1) eine dünne Schicht eines nichtdiffundierenden
Materials als Diffusionssperrschicht (2) gebildet wird, und
daß auf der Diffusionssperrschicht (2) eine dünne Schicht
eines korrosionsbeständigen metallischen Materials als Kor-
rosionsschutzschicht (3) gebildet wird.



DE 195 23 637 C 2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Korrosionsschutzbeschichtung, ein Substrat mit einer Korrosionsschutzbeschichtung sowie die Verwendung eines solchen Substrats, wie insbesondere als Anodenstromkollektor oder Bipolarplatte einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle.

Aus der US 4,297,150 geht es bereits als bekannt hervor, ein metallisches Substrat vor Korrosion zu schützen, indem es mit einer zweiteiligen Schutzschicht versehen wird. Die erste Schicht entsteht durch Voroxidation der Substratoberfläche. Diese erste Schicht ist porös und soll insbesondere eine gute Haftunterlage für eine weitere Schutzschicht bilden. Auf die voroxidierte Oberfläche wird eine zweite Schicht, nämlich ein Metalloxid aufgebracht, die im Falle einer Chromdioxidschicht bei einer Temperatur hergestellt wird, die unter 800°C liegt. Aufgrund der Bildungsbedingungen ist anzunehmen, daß die durch Voroxidation gebildete Oxidschicht jedenfalls keine dichte Diffusionssperrschicht ausbildet.

Gemäß der GB 2 234 530 A werden Stahlsubstrate, die im Gebrauch hohen Temperaturen ausgesetzt sind, mit einer Korrosionsschutzschicht aus Chromoxid versehen. Die Schicht wird durch Aufheizen der Oberfläche des Substrats auf eine Temperatur von wenigstens 982°C in Anwesenheit von Wasserstoff und Wasserdampf erzielt.

Aus der DE 40 30 943 A1 geht ein Anodenstromkollektor aus Edelstahl für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle als bekannt hervor, der beidseitig vernickelt ist.

Im Anodenraum einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle herrschen Bedingungen aufkohlende Atmosphäre und niedriger Sauerstoffpartialdruck sowie Anwesenheit von Lithium- und Kaliumkarbonatschmelzen — welche zu einer raschen Korrosion von in den Schmelzkarbonatbrennstoffzellen vorgesehenen Edelstahlkomponenten führen. Diese Korrosion wird durch die beim Betrieb von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen herrschenden hohen Temperaturen wesentlich beschleunigt. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß die in der aufkohlenden Atmosphäre gebildeten Oxidschichten, im Gegensatz zu solchen, die in einer oxidierenden Atmosphäre gebildet werden, nicht dicht und stabil sind und daher den verwendeten hochlegierten Edelstahl nicht zu schützen vermögen. Die oft gewählte Verwendung von aluminiumhaltigen Stählen oder das Aluminieren der Stähle verbietet sich für die in Schmelzkarbonatbrennstoffzellen verwendeten stromführenden Teile, also insbesondere Anodenstromkollektoren oder Bipolarplatten, wegen des sehr hohen elektrischen Widerstands der entstehenden Oxidschichten.

Ein weiteres Problem besteht in einem Kriechen der geschmolzenen Salze des Elektrolyten auf solchen metallischen Bauteilen. Dieses Kriechen ist einer der Verlustmechanismen des Elektrolyten und wirkt daher lebensdauerbegrenzend. Zudem begünstigt das Kriechen die Kontamination eines für den Betrieb der Schmelzkarbonatbrennstoffzellen vorgesehenen Spaltgasreaktionskatalysators und macht dadurch den Einsatz einer direkten internen Reformierung unmöglich, die energetisch besonders vorteilhaft wäre.

Bisher wurden die Korrosion der Edelstahlkomponenten wie auch das Kriechen der geschmolzenen Salze auf den metallischen Bauteilen im Anodenraum von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen durch eine Beschich-

tung der Edelstahlbleche durch Nickel verhindert. Nickel ist in der im Anodenraum enthaltenen Atmosphäre inert und wird von der Schmelze nicht benetzt. Das Beschichten der Bauteile mit Nickel geschieht bei flachen Komponenten z. B. durch Plattieren und bei Bauteilen mit einer dreidimensionalen Oberfläche durch galvanisches Beschichten. Jedoch auch hier treten bisher nicht gelöste bzw. nicht lösbare Schwierigkeiten auf. So sind großflächige nickelplattierte Bleche mit einer Breite von mehr als 0,5 m weltweit kaum verfügbar, da das Walzplattieren von solchen breiten Bändern hohe Anforderungen an das Walzwerk stellt. Galvanisch vernickelte Teile zeigen allgemein das Problem, daß die gebildete Schicht Poren aufweist. Um Poren zu verhindern, muß galvanisch aufgebrachtes Nickel an der dünnsten Stelle mindestens 50 µm dick sein. Bei Bauteilen mit einer dreidimensionalen Form, wie einem anodenseitig verwendeten Stromkollektor kann günstigstenfalls ein Dickenverhältnis von 2:1 von der dicksten zur dünnsten Stelle erreicht werden. Um bei einem solchen Dickenverhältnis Stellen mit einer geringeren Dicke als 50 µm auszuschließen, beträgt der Nickelbedarf für einen Quadratmeter Stromkollektorfläche etwa 2,5 Kilogramm. Dies bedeutet einen Bedarf von 1.000 to Nickel für eine angestrebte Produktion von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen von 400 MW/a. Solche große benötigte Mengen an Nickel beeinträchtigen die Wirtschaftlichkeit der Schmelzkarbonatbrennstoffzellenproduktion, insbesondere bei Ansteigen der stark schwankenden Nickelpreise. Dies gilt insbesondere für die galvanische Vernickelung der Stromkollektoren, für das schwefelarme Sulfamatnickel erforderlich ist. Weiterhin ist es schwierig, bei größeren Flächen, wie bei der derzeit bei einem halben Quadratmeter liegenden Zellenfläche, beim Aufbringen dicker galvanischer Nickelschichten enge Toleranzen einzuhalten.

Schließlich ist das galvanische Herstellen von Nickelschichten im großen Maßstab durch die damit verbundene Umweltbelastung und die sich daraus ergebenden behördlichen Auflagen zunehmend problematisch bzw. unwirtschaftlich.

Grundsätzlich ist die dünnste erreichbare geschlossene Schicht für den Korrosionsschutz und als Kriechsperrschicht ausreichend, sofern sie unter den gegebenen Bedingungen inert ist und weiterhin die für den Brennstoffzellenbetrieb erforderliche ausreichende elektrische Leitfähigkeit hat. Bei den Betriebstemperaturen von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen von 600 bis 700°C ist die Diffusionsrate jedoch so hoch, daß Nickelschichten von mindestens 50 µm Dicke erforderlich sind, um die angestrebte Lebensdauer von 40.000 Stunden zu erreichen.

Der Erfindung liegt die technische Problemstellung zugrunde, mit einer geringen Menge an verbrauchtem Beschichtungsmaterial eine ausreichend hohe Lebensdauer von Substraten zu erreichen, die in reduzierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen verwendet werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf dem zu beschichtenden Substrat eine dünne Schicht eines nicht diffundierenden Materials als Diffusionssperrschicht gebildet wird, und daß auf der Diffusionssperrschicht eine dünne Schicht eines korrosionsbeständigen metallischen Materials als Korrosionsschutzschicht gebildet wird.

Gemäß einer alternativen Lösung der gestellten Aufgabe kann auf dem Substrat eine einzige dünne Schicht aus einem korrosionsbeständigen, nicht rostenden Ma-

terial, nämlich TiN, CrN oder TiNi, als Korrosionsschutz- und Diffusionssperrschicht gebildet werden.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnung erläutert.

Die Figur zeigt schematisiert eine Querschnittsansicht eines mit einer Korrosionsschutzbeschichtung gemäß der Erfindung versehenen Substrats.

In der Figur bedeutet das Bezugszeichen 1 ein Substrat, auf dem eine — Korrosionsschutzbeschichtung aufgebracht ist, die aus einer Diffusionssperrschicht 2 und einer Korrosionsschutzschicht 3 besteht, wobei die Korrosionsschutzschicht 3 zugleich auch als Kriechbarriere wirken kann. Das Substrat 1 kann allgemein ein Bauteil sein, das einer reduzierenden, aufkohlenden Atmosphäre bei hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Insbesondere kann das Substrat 1 ein aus Edelstahl bestehendes, im Anodenraum von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen verwendetes Bauteil sein, also insbesondere der Anodenstromkollektor oder die Bipolarplatte. Für die erfindungsgemäße Beschichtung kommt insbesondere die Anodenseite der Bipolarplatte in Frage.

Gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung ist auf einem Substrat 1 aus Edelstahl eine Diffusionssperrschicht 2 aus TiN aufgebracht. Über der Diffusionssperrschicht 2 ist eine Nickelschicht als Korrosionsschutzschicht 3 aufgebracht. Die Diffusionssperrschicht 2 und die Korrosionsschutzschicht 3 haben jeweils eine Dicke von wenigen Mikrometern, bei diesem Ausführungsbeispiel haben die Diffusionssperrschicht 2 eine Dicke von 0,5 bis 3 µm und die Korrosionsschutzschicht 3 eine Dicke von 0,5 bis 5 µm. Sowohl die Diffusionssperrschicht 2 als auch die Korrosionsschutzschicht 3 sind durch ein Verfahren der Dünnschichttechnik auf das Substrat 1 aufgebracht. Als Verfahren kann Sputtern, ein Arc-Verfahren, Bedampfen, Ion-Plating, CVD oder ein ähnliches Verfahren verwendet werden. Beide Schichten können durch das gleiche Verfahren oder durch verschiedene Verfahren auf dem Substrat 1 abgeschieden werden. Eine besonders gute Haftung der Schichten wird erreicht, wenn diese bei erhöhten Substrattemperaturen, etwa bei 400°C bis 700°C gebildet werden. Jedoch auch bei einer Schichtbildung ohne zusätzliche Aufheizung läßt sich bereits eine zufriedenstellende Haftung der Schichten auf dem Substrat erreichen. Zur Anpassung des Plasmas bzw. des im Plasma fließenden Materialstroms an das zu beschichtende Bauteil im Sinne einer gleichmäßigen Schichtdicke können bei der Schichtbildung mittels zusätzlicher in der Beschichtungsvorrichtung vorgesehener Permanent- oder Spulenmagneten und/oder zusätzlicher Elektroden entsprechende magnetische und/oder elektrische Felder erzeugt werden.

Gemäß weiteren Ausführungsbeispielen der Erfindung kann für die Korrosionsschutzschicht 3 anstelle Nickel auch ein anderes Material verwendet werden, das in der betrachteten Atmosphäre inert ist, wie Au, Cu, Pt, Ru oder Pd. Alternativ zu TiN kann als Material für die Diffusionssperrschicht 2 auch CrN, ZrN, TiCN oder ähnliches verwendet werden. Diese Schichten können ebenfalls durch eines der oben angegebenen Verfahren der Dünnschichttechnik gebildet werden.

Gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel der Erfindung kann auf dem Substrat eine einzige dünne Schicht aus einem zugleich korrosionsbeständigen und nichtrostenden Material als Korrosionsschutz- und Diffusionssperrschicht mit einer Dicke von 0,2 bis 10 µm,

vorzugsweise von 0,5 bis 5 µm aus TiN, CrN, TiNi oder ähnlichem ausgebildet werden. Auch diese Schicht wird durch ein Verfahren der Dünnschichttechnik gebildet.

Die in Verbindung mit einer separaten Korrosionsschutzschicht 3 vorgesehene Diffusionssperrschicht 2 kann gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel auch durch Chromoxid gebildet werden. Diese Chromoxidschicht kann durch Glühen eines aus chromhaltigem Edelstahl bestehenden Substrats in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei 800 bis 1.000°C erzeugt werden. Der Sauerstoffgehalt wird dabei auf einen geeigneten Wert eingestellt. Wegen der hohen Sauerstoffaffinität des Chroms entsteht beim Glühen vornehmlich dichtes Chromoxid, welches eine hervorragende Sperrschicht bildet. Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung wird ein mit einer Korrosionsschutzbeschichtung versehenes stromführendes Bauteil für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, wie ein Anodenstromkollektor oder eine Bipolarplatte geschaffen, bei dem auf einem aus Edelstahl bestehenden Substrat 1 eine Diffusionssperrschicht 2 aus TiN mit einer Dicke von 0,2 bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 bis 3 µm ausgebildet ist. Auf der Diffusionssperrschicht 2 ist eine Korrosionsschutzschicht 3 aus Nickel mit einer Dicke von 0,2 bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm aufgebracht. Die Schichten sind durch ein Verfahren der Dünnschichttechnik gebildet, wie Sputtern, ein Arc-Verfahren, Bedampfen, Ion-Plating, CVD oder ein ähnliches Verfahren. Um eine dichte, gut haftende Schicht zu erreichen wird das Aufbringen bevorzugt bei hohen Substrattemperaturen, etwa 400°C bis 700°C durchgeführt. Jedoch auch bei einer Schichtbildung ohne zusätzliche Aufheizung läßt sich bereits eine zufriedenstellende Haftung der Schichten auf dem Substrat erreichen. Zur Anpassung des Plasmas bzw. des im Plasma fließenden Materialstroms an das zu beschichtende Bauteil im Sinne einer gleichmäßigen Schichtdicke können bei der Schichtbildung mittels zusätzlicher, in der Beschichtungsvorrichtung vorgesehener Permanent- oder Spulenmagneten und/oder zusätzlicher Elektrodenentsprechende magnetische und/oder elektrische Felder erzeugt werden.

Für die Diffusionssperrschicht 2 kann alternativ zu TiN auch CrN, ZrN, TiNi oder TiCN verwendet werden. Weiterhin kann die Diffusionssperrschicht 2 auch durch Chromoxid gebildet sein, das durch Glühen des chromhaltigen Edelstahlblechs in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei 800 bis 1.000°C durchgeführt wird.

Anstelle von Nickel können für die Korrosionsschutzschicht auch Au, Cu, Pt, Ru oder Pd verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Korrosionsschutzbeschichtung für Anwendungen in reduzierender, insbesondere aufkohlender Atmosphäre bei hohen Temperaturen, bei dem die Korrosionsschutzbeschichtung auf einem Substrat ausgebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat (1) eine dünne Schicht eines nichtdiffundierenden Materials als Diffusionssperrschicht (2) gebildet wird, und daß auf der Diffusionssperrschicht (2) eine dünne Schicht eines korrosionsbeständigen metallischen Materials als Korrosionsschutzschicht (3) gebildet wird.

2. Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat (1) eine einzige dünne Schicht aus TiN, CrN oder TiNi als Korrosionsschutz- und Diffusionssperr-

schicht (3) in einer Dicke von 0,2 µm bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 µm bis 5 µm gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) und/oder die Diffusionssperrschicht (2) durch ein Dünnschichtverfahren gebildet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) und/oder die Diffusionssperrschicht (2) durch Sputtern, ein Arc-Verfahren (Arc-Verdampfen, Arc-Bonding-Sputtering), Bedampfen, Ion-Plating oder ein CVD-Verfahren gebildet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtbildung bei erhöhter Substrattemperatur erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtbildung bei 200°C bis 900°C erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtbildung bei 400°C bis 700°C erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtbildung ohne zusätzliche Aufheizung erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Schichtbildung mittels zusätzlicher Permanent- oder Spulenmagnete bzw. zusätzlicher Elektroden magnetische und/oder elektrische Felder zur Anpassung des Plasmas an das zu beschichtende Bauteil erzeugt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) durch Glühen des Substrats, das aus chromhaltigem nichtrostendem Stahl besteht, in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei 800 bis 1000°C gebildet wird.

11. Substrat mit einer Korrosionsschutzbeschichtung für Anwendungen in reduzierender, insbesondere aufkohlender Atmosphäre bei hohen Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat (1) eine dünne Schicht eines nicht diffundierenden Materials als Diffusionssperrschicht (2) und auf der Diffusionssperrschicht (2) eine dünne Schicht eines korrosionsbeständigen metallischen Materials als Korrosionsschutzschicht (3) vorgesehen ist.

12. Substrat mit einer Korrosionsschutzbeschichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) eine Dicke von 0,2 µm bis 10 µm hat.

13. Substrat mit einer Korrosionsschutzbeschichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) eine Dicke von 0,5 µm bis 5 µm hat.

14. Substrat mit einer Korrosionsschutzbeschichtung nach Anspruch 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) eine Dicke von 0,2 µm bis 6 µm hat.

15. Substrat mit einer Korrosionsschutzbeschichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) eine Dicke von 0,2 µm bis 3 µm hat.

16. Substrat mit einer Korrosionsschutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) aus Nickel besteht.

17. Substrat mit einer Korrosionsschutzbeschichtung

nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht (3) aus Au, Cu, Pt, Ru oder Pd besteht.

18. Substrat mit einer Korrosionsschutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) aus TiN besteht.

19. Substrat mit einer Korrosionsschutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht (2) aus CrN, ZrN, TiNi oder TiCN oder aus Chromoxid besteht.

20. Substrat mit einer Korrosionsschutzbeschichtung für Anwendungen in reduzierender, insbesondere aufkohlender Atmosphäre bei hohen Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat (1) eine einzige dünne Schicht aus TiN, CrN oder TiNi als Korrosionsschutz- und Diffusionssperrschicht (3) mit einer Dicke von 0,2 bis 10 µm, vorzugsweise 0,2 µm bis 5 µm vorgesehen ist.

21. Substrat mit einer Korrosionsschutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat (1) aus einem nichtrostenden, insbesondere hochlegierten Stahl besteht.

22. Verwendung eines Substrats mit einer Korrosionsschutzbeschichtung nach Anspruch 21 für ein stromführendes Bauteil für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, insbesondere Anodenstromkollektor oder Bipolarplatte.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- L erseite -

